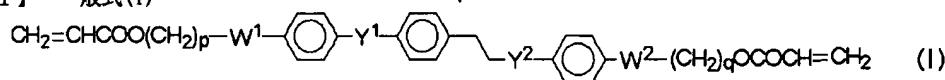


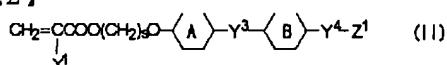
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



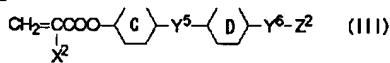
(式中、W¹、W²はそれぞれ独立的に単結合、-O-、-COO-、-OCO-を表し、Y¹、Y²はそれぞれ独立的に-COO-、-OCO-を表し、p、qはそれぞれ独立的に2~18の整数を表し、1,4-フェニレン基は炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い)で表される化合物と、一般式(II)、

【化2】



(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、sは2~18の整数を表し、6員環A、Bはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基を表し、これらの6員環A、Bは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、Y³は単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-CO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁴は単結合、-O-、-OCO-、-COO-、-CH=CH-COO-を表し、Z¹は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1~20の炭化水素基を表す)で表されるの化合物と、一般式(III)、

【化3】



(式中、X²は水素原子又はメチル基を表し、6員環C、Dはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基を表し、これらの6員環C、Dは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、Y⁵は単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCO-、-COO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁶は単結合、-O-、-OCO-、-COO-、-CH=CH-COO-を表し、Z²は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1~20の炭化水素基を表す)で表される化合物を含有する重合性液晶組成物であって、

*【化1】

※一般式(I)で表される化合物の含有率をA質量%、一般式(II)で表される化合物の含有率をB質量%、一般式(III)で表される化合物の含有率をC質量%としたとき、下記の(i)~(iii)の条件を同時に満たすことと特徴とする重合性液晶組成物。

- (i) 85質量% ≤ A+B+C ≤ 100質量%
- (ii) 30質量% ≤ A+B ≤ 70質量%
- (iii) 7/3 ≤ A/B ≤ 9

【請求項2】 液晶下限温度が40°C以下である請求項1記載の重合性液晶組成物。

【請求項3】 20°Cにおける粘度が700mPa·s以下である請求項1又は3のいずれか一つの請求項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか一つの請求項に記載の重合性液晶組成物を重合することにより得られる光学異方体。

【請求項5】 ガラス転移温度が50°C以上の請求項4に記載の光学異方体。

【請求項6】 重合体の厚み(d)と複屈折率(Δn)の積(R=Δn×d: 単位はμm)をリターデーションと定義し、重合体のヘイズ(H: 単位は%)をリターデーション(R)で除した値を規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)と定義した時、この規格化ヘイズが0.36以下である請求項4又は5記載の光学異方体。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合性液晶組成物及び該重合性液晶組成物を重合することにより得られる光学異方体に関する。

【0002】

【従来の技術】重合性官能基を有する液晶性化合物(以下、重合性液晶化合物)又はこれらの化合物を少なくとも一つ含有する重合性液晶組成物を、液晶状態で配向させた後、その状態で紫外線や電子線を照射すると、液晶分子の配向状態構造を固定化した重合体を作製することができる。このようにして得られた重合体は、屈折率、誘電率、磁化率、弾性率、熱膨張率等の物理的性質の異方性を有していることから、例えば、位相差板、偏光板、偏光プリズム、導波路、圧電素子、非線形光学素子、各種光フィルター、コレステリック液晶相等の選択反射を利用した顔料、光ファイバー等の被覆剤として応用可能である。

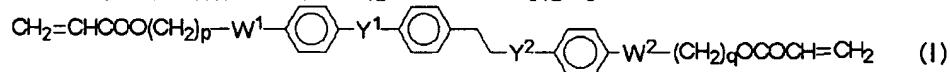
【0003】上記応用には、液晶状態で配向を達成する際に、望ましくない熱重合の誘起を避ける目的から、重合性液晶組成物としては、40°C以下の温度、好ましくは

室温で液晶相を呈することが求められる。液晶状態で配向を達成する容易さの観点からは液晶相として、ネマチック液晶相が好ましい。さらに、重合性液晶組成物を配向させた状態で重合して得られる光学異方体は、上記応用の際の耐熱性を確保する(配向性維持)観点から、ガラス転移点が50°C以上であることが望まれており、このような光学異方体を与えることができる重合性液晶組成物が求められる。このような材料は、特開平8-3111号公報等に開示されているものの、光学異方体の光散乱性が小さくないという問題があった。

【0004】位相差板、偏光板、偏光プリズム、導波路、非線形光学素子、各種光フィルター等の光学素子に応用する場合には、重合性液晶組成物の光学異方体の光散乱(ヘイズ)が小さいことが求められる。この光学異方体のヘイズは使用された重合性液晶組成物に依存するところが大きいため、ヘイズの小さい重合体を与えることができる重合性液晶組成物が求められる。重合体の厚みが厚くなるほど、また複屈折率が大きくなるほど、重合体のヘイズが大きくなる傾向がある。

【0005】室温でネマチック液晶相を示し、かつヘイズを小さくできる可能性のある材料としては、特開平9-40585号公報に液晶性ジアクリレートが開示されている。しかしながら、分子量が大きく粘度が高いという問題があった。

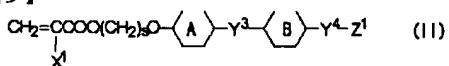
【0006】配向状態を精緻に制御するためには粘度は低い方が好ましい。重合性液晶組成物の配向工程において、ディスクリネーション等の配向欠陥を除去するのに必要な時間は、粘度が高ければ高いほど多くの時間を必要とする。つまり、粘度が高いと所望の配向状態に達するのに多大な時間を要し、重合体の生産性が悪化してしまった。



【0011】(式中、W¹、W²はそれぞれ独立的に単結合、-O-、-COO-、-OO-を表し、Y¹、Y²はそれぞれ独立的に-COO-、-OO-を表し、p、qはそれぞれ独立的に2~18の整数を表し、1,4-フェニレン基は炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い)で表される化合物、及び一般式(II)

【0012】

【化5】



【0013】(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、sは2~18の整数を表し、6員環A、Bはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル)※50

*まう。さらに、重合体を製造する際にガラスセル等のセル構造物に重合性液晶組成物を注入する工程を有する場合には、粘度が高いと注入に多大な時間がかかり重合体の生産性が悪化するという問題もある。

【0007】規格化ヘイズと粘度の間にはトレードオフの関係があり、重合体の用途や製造方法によって上述のような好ましい範囲で規格化ヘイズと粘度のバランスをとらなければならない。これに加えて、重合性液晶組成物の40°C以下でも液晶相を発現することと重合体において50°C以上のガラス転移点を両立できる重合性液晶組成物は無かった。

【0008】

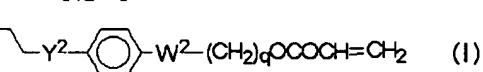
【発明が解決しようとする課題】本発明における課題は、硬化前において40°C以下でも液晶性を示し、700mPa・s以下の粘度を示し、硬化後には50°C以上のガラス転移点を示し、さらに光学用途への応用を鑑み、ヘイズ(H: 単位は%)をリターデーション(R)で除した値(H/R: 単位は%/μm)である規格化ヘイズが、好ましくは0.36以下、さらに好ましくは0.28以下を達成できるような重合性液晶組成物の提供、及びこれを使用した光学異方体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために重合性液晶化合物の化学構造と液晶温度範囲、粘度、ガラス転移点等の物性を検討した結果、大別して3種の重合性液晶化合物を特定の濃度で混合した重合性液晶組成物が有用であることを見いだしたものである。即ち、本発明は、一般式(I)

【0010】

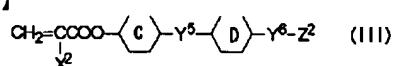
【化4】



※基を表し、これらの6員環A、Bは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い、Y³は単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂C₂H₅O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁴は単結合、-O-、-OCO-、-COO-、-CH=CH-COO-を表し、Z¹は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1~20の炭化水素基を表す)で表されるの化合物と、一般式(III)、

【0014】

【化6】



【0015】(式中、X²は水素原子又はメチル基を表し、6員環C、Dはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン

基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基を表し、これらの6員環C、Dは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、Y⁶は単結合、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁶は単結合、-O-、-OCO-、-COO-、-CH=C H-COO-を表し、Z²は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1~20の炭化水素基を表す)で表される化合物を含有する重合性液晶組成物であって、

一般式(I)で表される化合物の含有率をA質量%、

一般式(II)で表される化合物の含有率をB質量%、

一般式(III)で表される化合物の含有率をC質量%

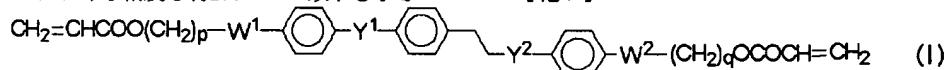
としたとき、下記の(i)~(iii)の条件

(i) 85質量% ≤ A+B+C ≤ 100質量%

(ii) 30質量% ≤ A+B ≤ 70質量%

(iii) 7/3 ≤ A/B ≤ 9

を同時に満たすことを特徴とする重合性液晶組成物を提供する。一般式(I)で表される化合物を用いると、硬化物の規格化ヘイズが小さく、耐熱性の指標となるガラス転移点も50°C以上を確保可能である。しかしながら、重合前において40°C以下で液晶相を発現させるのは容易ではなく、20°Cにおける粘度も2,000mPa·s以上と大きい傾向がある。一般式(II)で表される化合物を用いると重合前において40°C以下で液晶相を発現させるのは困難ではなく、20°Cにおける粘度も約200mPa·s以下と小さく、



【0018】(式中、W¹、W²はそれぞれ独立的に単結合、-O-、-COO-、-OCO-を表し、Y¹、Y²はそれぞれ独立的に-COO-、-OCO-を表し、p、qはそれぞれ独立的に2~8の整数を表し、1,4-フェニレン基は炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良い)で表される化合物において、W¹、W²はそれぞれ独立的に、単結合、または-O-が好ましい。本発明の組成物の粘度低減を重視する場合には、W¹、W²は単結合であるのが好ましく、組成物の液晶相から等方性液体相への転移温度を高くすることを重視する場合には、W¹、W²は-O-であるのが好ましい。p、qはそれぞれ独立的に3~8の整数が好ましく、3~6の整数が特に好ましい。重合性液晶組成物を配向させた状態で、紫外線や電子線等を照射して配向構造を固定化する際に、複屈折率が減少する場合がある。p、qは複屈折率の減少の度合いと関係があり、p、qが大きくなるほど複屈折率の減少の度合いが小さくなる傾向が見られる。従って、複屈折率の減少の度合い※50

*く、硬化物の規格化ヘイズも小さくなる傾向がある。しかしながら、硬化物のガラス転移点を50°C以上にするのが困難である。一般式(III)で表される化合物を用いると、重合前において40°C以下で液晶相を発現させるのは容易で、20°Cにおける粘度も50mPa·s程度以下と小さく、硬化物のガラス転移点は50°C以上を確保することが容易であるが、硬化物の透明性が良好でなく規格化ヘイズが大きくなる傾向がある。以上のような特徴を見出し、上記条件(i)の組成物においては、上記条件(ii)によって組成物の粘度と硬化物の規格化ヘイズのバランスをとり、上記条件(iii)によって組成物の40°C以下の液晶性発現と硬化物における50°C以上のガラス転移点確保のバランスをとることが可能であることを見出した。その結果、組成物として40°C以下で液晶相を示し、さらに好ましくは室温でネマチック相を示し、粘度として700mPa·s以下とし、かつ硬化物において50°C以上のガラス転移点を確保し、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)として0.36以下、さらに好ましくは0.28以下を達成できることを見出した。このような重合性液晶組成物は粘度が低いため、硬化物を製造する際に注入工程を伴う場合でも、注入を迅速に行うことができ、またディスクリネーションが無い、所望の配向状態に素早く到達することができるため生産性が良く、非常に有用である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態の例を説明する。本発明の重合性液晶組成物(以下、本発明の組成物という)に含有される一般式(I)

【0017】

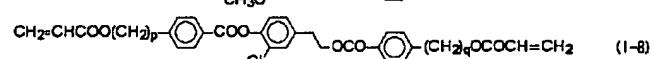
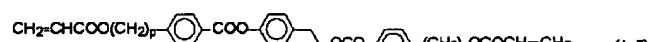
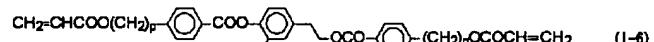
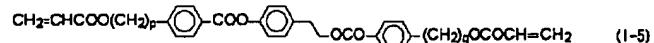
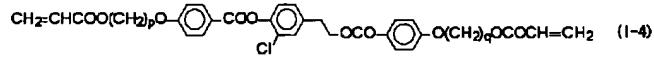
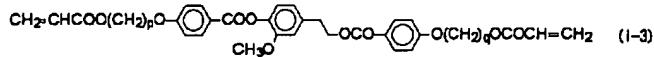
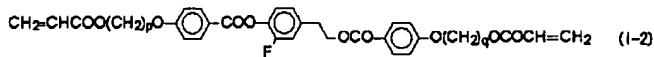
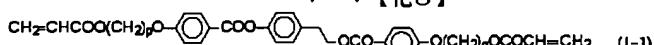
【化7】

※を小さくすると、結果として規格化ヘイズ(H/R)の値を小さくすることができるので、重合体の光散乱を小さくすることを重視する場合にはp、qは大きい方が好ましく、具体的には5以上が好ましく、6以上がさらに好ましい。一方、p、qが小さいほど硬化後における単位体積あたりの架橋密度が高くなる傾向があるため、耐熱性の確保の観点からは4以下が好ましく、3以下がさらに好ましい。原料入手コストや合成の容易さを勘案すると、複屈折率の減少の度合いを小さくすることを重視する場合にはp、qとして6を、耐熱性確保を重視する場合にはp、qとして3を選択するのが好ましい。p、qとして3及び6を比較した場合、複屈折の減少度合いと耐熱性の他に、組成物としての粘度が変わる。一般式(I)の化合物ではp、qとして3よりも6を選択した方が、粘度を低減できる傾向がある。従って、組成物の粘度低減が重要な場合はp、qとして6を選択することが好ましい。

【0019】一般式(I)で表される化合物の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

* * 【化8】



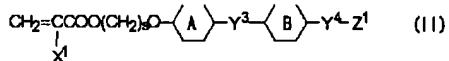
【0021】(式中のp、qは一般式(I)における意味と同じ)

一般式(I)で表される化合物は、40°C以下で本発明の組成物が安定に液晶相を発現させる目的と結晶相の析出を避ける目的から、2種以上含有させることができ。これはp、qが異なる化合物でも良いし、W¹、W²が異なる化合物でも良いし、1,4-フェニレン基の置換様態が異なる化合物でもよい。特に好ましいのは(I-1)で表される化合物である。

一般式(II)

【0022】

【化9】



【0023】(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、sは2~18の整数を表し、6員環A、Bはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基を表し、これらの6員環A、Bは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、Y³は単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-OCO-、-OC≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-CH₂COO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁴は単結合、-O-、-OCO-、-OCO-、-CH=CH-COO-を表し、Z¹は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~20の炭化水素基を表す)で表される化合物においては、X¹は水素原子が好ましい。sは2~8の整数が好ましく、3~6の整数がさらに好ましい。一般式(I)の化合物と同様に、sは硬化時における複屈折率の減少の度合いと関係があり、sが大

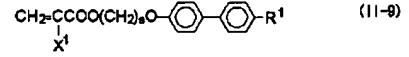
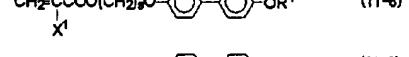
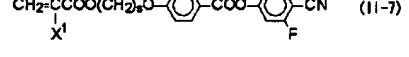
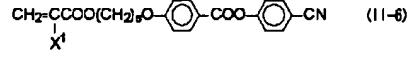
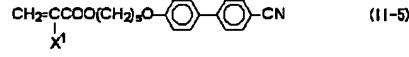
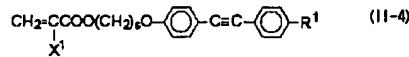
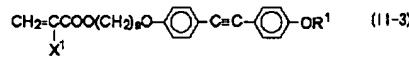
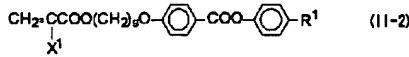
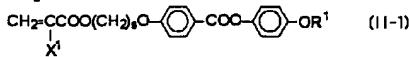
きくなるほど複屈折率の減少の度合いが小さくなる傾向があるため、複屈折率の減少の度合いを小さくすること

20 を重視する場合にはsは大きい方が好ましく、具体的には5以上が好ましく、6以上がさらに好ましい。一方、sが小さいほど硬化後における単位体積あたりの架橋密度が高くなる傾向があり、耐熱性の確保の観点からは4以下が好ましく、3以下がさらに好ましい。原料入手コストや合成の容易さを勘案すると、複屈折率の減少の度合いを小さくすることを重視する場合にはsとして6を、耐熱性確保を重視する場合にはsとして3を選択するのが好ましい。6員環A、Bとしては、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がさらに好ましい。Y³としては、単結合、-OCO-、-OCO-、-C≡C-が好ましい。tが0のときY³としては-COO-、-OCO-、-C≡C-が好ましい。Y³として-OCO-、-OCO-、-C≡C-を選択すると組成物として40°C以下でも液晶性を示しやすく、特に-C≡C-を選択した場合、組成物の複屈折率を大きくでき、かつ粘度を低減できる傾向があるため好ましい。Y⁴とZ¹に関しては、Y⁵が単結合の時にはZ¹は炭素原子数1~20の炭化水素基、シアノ基が好ましく、Y⁵が-O-のときには炭素原子数1~20の炭化水素基の組合せが好ましい。Z¹がシアノ基の場合、組成物の誘電率の異方性を正の値にできるため、電界による液晶組成物の配向制御が可能となり有用である。このように電界による配向制御を目的とする場合には、Z¹がシアノ基の化合物の濃度を5質量%以上に設定するのが好ましい。Z¹の炭化水素基は直鎖状、分歧状でも良く不齊炭素を有していても良い。炭素原子数は1~6が好ましく、1~3がさらに好ましい。炭素原子数が大きくなると、組成物の硬化後における架橋密度が低下して、耐熱性が悪化する傾向がある。一般式(II)で表される化合物の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

30 40 【0024】

※50

【化10】



【0025】(式中のX¹、sは一般式(II)における意味と同じ。R¹は炭素原子数1~20の炭化水素基を表す)

このような化合物の中でも、(II-1)、(II-2)、(II-3)、(II-4)のような化合物は組成物として40°C以下で液晶相を発現させるのに有用であり、このような化合物を用いると、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)として0.36以下を達成可能である。

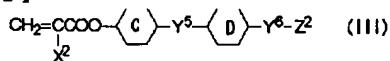
【0026】さらに、(II-3)、(II-4)の化合物、特に(I-I-4)は、複屈折率が大きく、かつ粘度が低いという優れて特性を備えており有用であり、このような化合物を用いると、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)として0.28以下が比較的容易に達成可能である。

【0027】また、(II-5)、(II-6)、(II-7)の化合物はシアノ基を有しており、組成物の誘電率の異方性を正にするのに有用である。一般式(II)で表されるの化合物は単独で用いても、また組み合わせて用いても良い。

【0028】一般式(III)

【0029】

【化11】



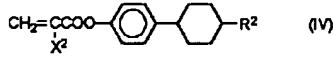
【0030】(式中、X²は水素原子又はメチル基を表し、6員環C、Dはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、隣接しないCH基が窒素で置換された1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1つ又は隣接しない2つのCH₂基が酸素又は硫黄原子で置換された1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基を表し、これらの6員環C、Dは、さらに炭素原子数1~7のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、又はシアノ基、ハロゲン原子で一つ以上置換されていても良く、Y⁶は単結合、-CH₂-、-CH₂O-、-OCO-、-OOO-、-C≡C-、-CH=CH-

20
10

-、-CF=CF-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂CH₂O-、-OCH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-を表し、Y⁶は単結合、-O-、-OCO-、-COO-、-CH=C H-COO-を表し、Z²は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子1~20の炭化水素基を表す)で表される化合物において、X²は水素原子が好ましい。6員環C、Dはそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、もしくは1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。Y⁶は単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-が好ましく、単結合、-C≡C-がさらに好ましい。Y⁶とZ²に関しては、Y⁶が単結合の時にはZ²は炭素原子数1~20の炭化水素基、シアノ基が好ましく、Y⁶が-O-のときには炭素原子数1~20の炭化水素基の組合せが好ましい。炭素原子数は1~6が好ましく、1~3がさらに好ましい。炭素原子数が大きくなると、組成物の硬化後における架橋密度が低下して、耐熱性が悪化する傾向がある。一般式(III)で表される单官能重合性液晶化合物の中でも、一般式(IV)

【0031】

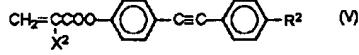
【化12】



【0032】(式中、X²は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素原子数1~10のアルキル基を表す)で表される化合物や、一般式(V)

【0033】

【化13】



【0034】(式中、X²は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素原子数1~10のアルキル基を表す)で表されるものが好ましい。これら一般式(IV)と一般式(V)の化合物は、単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。組み合わせて用いる場合、一般式(V)と一般式(V-I)の化合物の濃度比を2:3~3:2の範囲に設定するのが好ましく、4:3~3:4の範囲に設定するのがより好ましい。

【0035】本発明の組成物には、本発明の上述のような重合性液晶化合物の他にも、公知の重合性液晶化合物を含有することができる。この場合、分子内に通常この

40
40
技术分野で液晶骨格と認められる骨格と重合性官能基を同時に有する化合物であれば、発明の趣旨から逸脱しない範囲で使用することができる。しかしながら、当該液晶骨格は、少なくとも2つ又は3つの6員環を有するものが特に好ましい。重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基、エポキシ基、ビニル基、ビニルオキシ基、エチニル基、メルカプト基、マレイミド基、C1CH=CHCONH-、CH₂=CCl-、CHCl=CH-、RCH=CHCOO-(Rは塩素、フッ素、又は炭素原子数1~10の炭化水素基を表す)が挙げられるが、アクリロイルオキシ基、メタク

50

リロイルオキシ基、ビニルオキシ基がさらに好ましく、アクリロイルオキシ基が特に好ましい。一分子中に複数の重合性官能基を有する化合物の場合には、重合性官能基の種類が異なっていてもよい。例えば、重合性官能基を2つ有する化合物の場合、一方がアクリロイルオキシ基、他方がビニルオキシ基であってもよい。

【0036】さらに本発明の組成物には、重合性官能基を有する化合物であって、液晶性を示さない化合物を添加することもできる。このような化合物としては、通常、この技術分野で高分子形成性モノマーあるいは高分子形成性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができるが、その添加量は組成物として液晶性を呈するように、また発明の趣旨から逸脱しないよう調整する必要がある。

【0037】本発明の組成物は、光学素子の作製に応用する場合には室温で、典型的には25°Cにおいて液晶相を呈することが好ましい。

【0038】本発明の組成物は、通常この技術分野で液晶相と認識される相を示す組成物であればよい。そのような組成物の中でも、液晶相として、ネマチック相、スマクチックA相、(キラル)スマクチックC相、コレステリック相、ディスコティック相を発現するものが好ましい。この中でも、ネマチック相は良好な配向性を有するため、特に好ましい。また、(キラル)スマクチックC相を示す場合には、該(キラル)スマクチックC相の温度領域より高い温度領域でスマクチックA相を、該スマクチックA相の温度領域より高い温度領域でネマチック相を、それぞれ発現する液晶組成物は、良好な配向性を得られる傾向にあるので好ましい。

【0039】本発明の組成物の液晶下限温度は40°C以下であることが望ましい。液晶下限温度が低いほど、低い温度において配向させることや、低い温度において紫外線等の活性エネルギー線の照射により配向固定を行うことができ、良好な均一性の確保が容易になる。このことから、液晶下限温度は30°C以下がさらに好ましく、25°C以下が特に好ましい。

【0040】本発明の組成物の透明点は、90°C以下に調整するのが好ましく、80°C以下がより好ましく、60°C以下がさらに好ましく、55°C以下が特に好ましい。このようにすると、注入工程等において本発明の組成物を等方性液体相にする必要がある場合でも、90°Cを越えるような高い温度にする必要が無く、結果として望ましくない熱重合の誘起を避けることができる。

【0041】光学素子としてはヘイズが3%以下、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下を達成できるような重合性液晶組成物が求められる。特に、厚みとして30μm以上、好ましくは50μm以上、さらに好ましくは70μm以上を確保しつつ、かつ複屈折率を0.03以上、好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.07以上、特に好ましくは0.10以上を両立し、ヘイズとして上記のような値を

達成できるような重合性液晶組成物が求められる。重合体の厚み(d)と複屈折率(Δn)の積($R=\Delta n \times d$:この値をリターデーションと定義する:単位は μm)とヘイズの間にトレーードオフの関係があるので、この値を用いて整理すると、ヘイズ(H:単位は%)をリターデーション(R)で除した値(H/R:単位は%/ μm)。これを規格化ヘイズと定義する)の値が、0.36以下が好ましく、0.27以下がさらに好ましい。

【0042】重合性液晶組成物の20°Cにおける粘度は、10 700mPa·s以下が好ましく、400mPa·s以下がさらに好ましく、200mPa·s以下が特に好ましい。

【0043】本発明の組成物には、その重合反応性を向上させることを目的として、光重合開始剤を添加することができる。光重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。その添加量は、液晶組成物に対して0.01~5質量%が好ましく、0.02~1質量%がさらに好ましく、0.03~1質量%の範囲が特に好ましい。また、本発明の組成物には、その保存安定性を向上させるために、安定剤を添加することもできる。使用できる安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、 β -ナフチルアミン類、 β -ナフトール類、ニトロソ化合物等が挙げられる。安定剤を使用する場合の添加量は、液晶組成物に対して0.005~1質量%の範囲が好ましく、0.02~0.5質量%がさらに好ましく、0.03~0.1質量%が特に好ましい。

【0044】本発明の組成物には、液晶骨格の螺旋構造30 を内部に有する光学異方体を得ることを目的として、キラル化合物を添加することもできる。そのような目的で使用するキラル化合物は、それ自体が液晶性を示す必要は無く、また重合性官能基を有していても、有していないても良い。また、その螺旋の向きは、光学異方体の使用用途によって適宜選択することができる。そのようなキラル化合物としては、例えば、キラル基としてコレステリル基を有するペラルゴン酸コレステロール、ステアリン酸コレステロール、キラル基として2-メチルブチル基を有するビーディーエイチ社(BDH社; イギリス国)製の[CB-15]、[C-15]、メルク社(ドイツ国)製のIS-10821、チッソ社製の[CM-19]、[CM-20]、[CM]; キラル基として1-メチルヘプチル基を有するメルク社製のIS-8111、チッソ社製の[CM-21]、[CM-22]などを挙げることができる。キラル化合物を添加する場合の好ましい添加量は、液晶組成物の用途によるが、重合して得られる光学異方体の厚み(d)を重合体中の螺旋ピッチ(P)で除した値(d/P)が0.1~100の範囲となる量が好ましく、0.1~20の範囲となる量がさらに好ましい。

【0045】また、本発明の組成物を偏光フィルムや配向膜の原料、又は印刷インキ及び塗料、保護膜等の用途50

に利用する場合には、その目的に応じて金属、金属錯体、染料、顔料、色素、蛍光材料、燐光材料、界面活性剤、レベリング剤、チキソ剤、ゲル化剤、多糖類、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、イオン交換樹脂、酸化チタン等の金属酸化物等を添加することもできる。

【0046】次に本発明の光学異方体について説明する。本発明の組成物を重合させることによって製造される光学異方体は種々の用途に利用できる。本発明の組成物を配向させた状態において、重合させることにより製造された光学異方体は、物理的性質に異方性があるため有用である。このような光学異方体は、例えば、本発明の組成物を、布等でラビング処理した基板、もしくは有機薄膜を形成した基板表面を布等でラビング処理した基板、あるいはSiO₂を斜方蒸着した配向膜を有する基板上に担持させるか、基板間に挟持させた後、本発明の組成物を重合させることによって製造することができる。

【0047】本発明の組成物を重合させる際の配向状態としては、液晶の技術分野で一般的に知られている種々の配向状態をとらせることができる。配向状態の一例としては、ホモジニアス(水平)配向、傾いたホモジニアス配向、ホメオトロピック(垂直)配向、傾いたホメオトロピック配向、ハイブリッド配向、ツイステッドネマチック配向、スーパー・ツイステッド・ネマチック配向状態を挙げることができる。また、これらの配向の組み合わせや、場所ごとに配向状態を変えてパターン化しても良い。傾いたホモジニアス配向、及び傾いたホメオトロピック配向の場合、双方の場合とも基板面と液晶分子長軸のなす角度が0度または90度以外になっている状態を意味する。基板面と液晶分子長軸のなす角度は、作製する重合体の用途・機能によって選択すれば良い。基板面と液晶分子長軸のなす角度を10~80度、さらに好ましくは、20~70度の範囲に設定した場合、製造される光学異方体は、液晶ディスプレイの視野角を広く改善するための光学部材として使用可能である。また、液晶組成物の配向状態をハイブリッド配向にした場合も、製造される光学異方体は液晶ディスプレイの視野角を広く改善するための光学部材として使用可能である。また、基板面と液晶分子長軸のなす角度を30~60度、さらに好ましくは、40~50度、特に好ましくは45度に設定した場合、製造される光学異方体には、偏光分離能を効率良く付与することができる。このような光学異方体は、偏光分離素子や光学的ローパスフィルターとして有用である。また、液晶組成物の配向状態をハイブリッド配向にした場合も、製造される光学異方体は偏光光学素子や光学的ローパスフィルターとして有用である。一方、ツイステッドネマチック配向、スーパー・ツイステッド・ネマチック配向、コレステリック配向に代表されるような螺旋構造を有する配向構造も有用である。ねじり角度を60~270度に設定した場合、液晶表示素子の光学補償用途に有用である。また、螺旋ピッチを調節し、特定の波長領域

を選択的に反射するように設定した場合、製造される重合体はノッチフィルターや反射型カラーフィルターとして利用可能であり、有用である。また、選択的に反射する波長領域を赤外線の領域に設定すれば、熱線カットフィルターとしても有用である。また、ホモジニアス配向、ホメオトロピック配向状態にした場合、プラスチックを延伸処理したものと比較して、屈折率の異方性が大きいため、重合体としての厚みが薄くてすむという利点があり、有用である。また、液晶セル内部に、光学補償板を作り込める可能性もある。反射型液晶表示素子の光学補償に用いる場合、この特性は重要であり、特に1/4波長板としての利用は極めて重要である。

【0048】本発明の組成物を重合させる方法としては、迅速な重合の進行が望ましいので、紫外線又は電子線等を照射することによって重合させる方法が好ましい。紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。また、液晶組成物を2枚の基板間に挟持させて状態で重合を行う場合には、少なくとも照射面側の基板は紫外線や電子線に対して適当な透明性が与えられていなければならない。また、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場又は温度等の条件を変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、さらに活性エネルギー線を照射して重合させるという手段を用いても良い。また、照射時の温度は、本発明の組成物の液晶状態が保持される温度範囲内であることが好ましい。特に、光重合によって重合体を製造しようとする場合には、意図しない熱重合の誘起を避ける意味からも可能な限り室温に近い温度、即ち、典型的には25°Cでの温度で重合させることが好ましい。紫外線や電子線の強度は、0.1mW/cm²~2W/cm²が好ましい。強度が0.1mW/cm²以下の場合は、光重合を完了させるのに多大な時間が必要になり生産性が悪化してしまい、2W/cm²以上の場合は、重合性液晶化合物又は重合性液晶組成物が劣化してしまう危険がある。

【0049】重合によって得られた本発明の光学異方体は、初期の特性変化を軽減し、安定的な特性発現を図ることを目的として熱処理を施すこともできる。熱処理の温度は50~250°Cの範囲で、また熱処理時間は30秒~12時間の範囲が好ましい。

【0050】このような方法によって製造される本発明の光学異方体は、基板から剥離して単体で用いても、剥離せずに用いても良い。また、得られた光学異方体を積層しても、他の基板に貼り合わせて用いてもよい。

【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。粘度はE型粘度計を用いて20°Cにおいて測定した。ガラス転移点は粘弾性測定器RSA-II(レオメトリックサイエンティフィック社製)を用いて測定した。ヘイズはNDH2000(日本電色工業株式会社製)を用いてJIS規格K7361

15

に基づいて測定した。また、%は質量%を表す。

【0052】(実施例1)重合性液晶組成物の調製

(1)

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	*	【化14】
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	25%	
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)OCH3</chem>	20%	
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%	
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)-C≡C-c2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%	

【0054】組成物(m-1)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は62°Cであった。また、589nmで測定した複屈折率は0.165であった。粘度は545mPa·sであった。

*以下の組成物(m-1)を調製した。

【0053】

【化14】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)OCH3</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)-C≡C-c2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%

※【0055】(実施例2)以下の組成物(m-2)を調製した。

【0056】

【化15】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	24.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	24.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)C2H5</chem>	21%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)-C≡C-c2ccc(cc2)C3H7</chem>	15%

【0057】組成物(m-2)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は53°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.667で、n_o(常光の屈折率)は1.508、複屈折率は0.159であった。粘度は525mPa·sであった。

30★【0058】(実施例3)以下の組成物(m-3)を調製した。

【0059】

【化16】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	21%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Oc4ccc(cc4)OC(=O)CH=CH2</chem>	21%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6Oc1ccc(cc1)-COOc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)C2H5</chem>	18%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)C3H7</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOOc1ccc(cc1)-C≡C-c2ccc(cc2)C3H7</chem>	20%

【0060】組成物(m-3)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は53°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.667で、n_o(常光の屈折率)は1.508、複屈折率は0.159であった。粘度は338mPa·sであった。

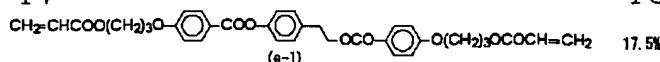
★【0061】(実施例4)以下の組成物(m-4)を調製した。

【0062】

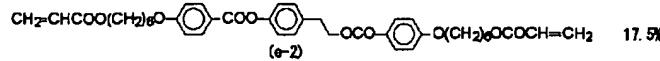
【化17】

☆50

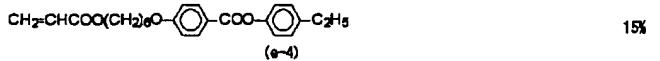
17



17.5%



17.5%



15%

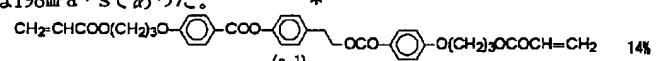


25%

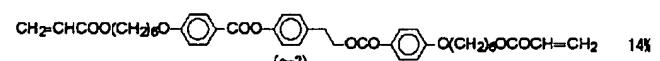


25%

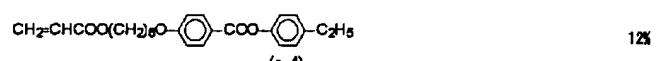
【0063】組成物(Ⅱ-4)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は52°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.668で、n_o(常光の屈折率)は1.508、複屈折率は0.160であった。粘度は198mPa·sであった。



14%



14%



12%

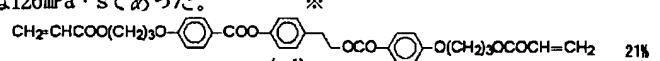


30%

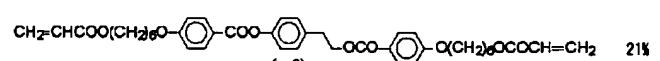


30%

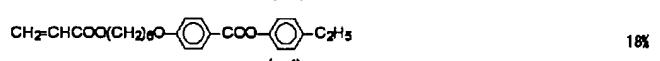
【0066】組成物(Ⅱ-5)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は51°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.668で、n_o(常光の屈折率)は1.509、複屈折率は0.159であった。粘度は126mPa·sであった。



21%



21%



18%



40%

【0069】組成物(Ⅱ-6)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は49°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.627で、n_o(常光の屈折率)は1.504、複屈折率★

* 【0064】(実施例5)以下の組成物(Ⅱ-5)を調製した。

【0065】

【化18】

* 【0067】(実施例6)以下の組成物(Ⅱ-6)を調製した。

30 【0068】

【化19】

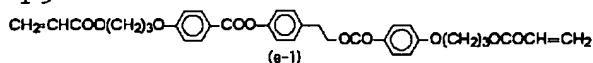
★は0.123であった。粘度は302mPa·sであった。

【0070】(実施例7)以下の組成物(Ⅱ-7)

【0071】

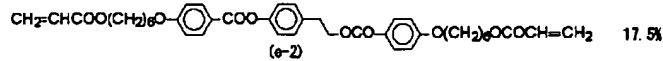
【化20】

19

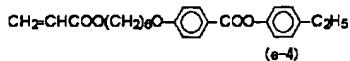


20

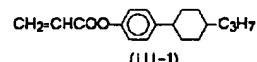
17.5%



17.5%



15%



50%

【0072】組成物(m-7)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は45°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.617で、n_o(常光の屈折率)は1.502、複屈折率は0.115であった。粘度は175mPa·sであった。

10* 【0073】(実施例8)以下の組成物(m-8)を調製した。

【0074】

【化21】

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{e}-2)$	42%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \quad (\text{e}-4)$	18%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7 \quad (\text{III}-1)$	20%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7 \quad (\text{III}-4)$	20%

【0075】組成物(m-8)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は59°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.665で、n_o(常光の屈折率)は1.504、複屈折率は0.161であった。粘度は276mPa·sであった。

* 【0076】(実施例9)以下の組成物(m-9)を調製した。

【0077】

【化22】

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{e}-2)$	35%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \quad (\text{e}-4)$	15%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7 \quad (\text{III}-1)$	25%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7 \quad (\text{III}-4)$	25%

【0078】組成物(m-9)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は57°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.666で、n_o(常光の屈折率)は1.505、複屈折率は0.161であった。粘度は179mPa·sであった。

★ 【0079】(実施例10)以下の組成物(m-10)を調製した。

【0080】

【化23】

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{e}-2)$	42%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \quad (\text{e}-4)$	18%
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7 \quad (\text{III}-1)$	40%

【0081】組成物(m-10)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は55°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.625で、n_o(常光の屈折率)は1.500、複屈折率

★は0.125であった。粘度は245mPa·sであった。

【0082】(実施例11)以下の組成物(m-11)を調製した。

【0083】

【化24】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	35%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-CH3</chem>	15%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	50%

【0084】組成物(m-11)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は51°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.616で、n_o(常光の屈折率)は1.499、複屈折率は0.117であった。粘度は154mPa·sであった。

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	*
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-CH3</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	10%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C=C-C6H4-C3H7</chem>	25%

【0087】組成物(m-12)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は52°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.672で、n_o(常光の屈折率)は1.507、複屈折率は0.165であった。粘度は211mPa·sであった。

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	*
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	22.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-CH3</chem>	22.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-C3H7</chem>	5%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C=C-C6H4-C3H7</chem>	25%

【0090】組成物(m-13)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は55°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.676で、n_o(常光の屈折率)は1.506、複屈折率は0.170であった。粘度は235mPa·sであった。

* 【0085】(実施例12)以下の組成物(m-12)を調製した。

10 【0086】

【化25】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-CH3</chem>	10%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C=C-C6H4-C3H7</chem>	25%

※ 【0088】(実施例13)以下の組成物(m-13)を調製した。

【0089】

【化26】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	22.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-O-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	22.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CH2-CH3</chem>	5%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C=C-C6H4-C3H7</chem>	25%

40★ 【0091】(実施例14)以下の組成物(m-14)を調製した。

【0092】

【化27】

★

23

24

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	18%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	22%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-C2H5</chem>	5%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	33%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C≡C-C6H4-C3H7</chem>	22%

【0093】組成物(m-14)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は52°Cであった。また、589nmで測定したn_e(異常光の屈折率)は1.664で、n_o(常光の屈折率)は1.505、複屈折率は0.159であった。粘度は178mPa·sであった。

* 【0094】(実施例15)以下の組成物(m-15)を調製した。

【0095】

【化28】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	25%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CN</chem>	20%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	15%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C≡C-C6H4-C3H7</chem>	15%

【0096】組成物(m-15)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は65°Cであった。誘電率の異方性は5.5であった。また、589nmで測定した複屈折率は0.22であった。粘度は650mPa·sであった。

* 【0097】(実施例16)以下の組成物(m-16)を調製した。

30 【0098】

【化29】

※

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)3OCOCH=CH2</chem>	24.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-COCO-C6H4-O(CH2)6OCOCH=CH2</chem>	24.5%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-COO-C6H4-CN</chem>	21%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C6H4-C3H7</chem>	15%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C≡C-C6H4-C3H7</chem>	15%

【0099】組成物(m-16)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は63°Cであった。誘電率の異方性は5.4であった。また、589nmで測定した複屈折率は0.21であった。粘度は647mPa·sであった。

★ 【0100】(実施例17)以下の組成物(m-17)を調製した。

【0101】

【化30】

★

25

<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)6OC(=O)CH=CH2</chem>	Cl ⁻	(e-9)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)6OC(=O)CH=CH2</chem>		(e-2)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-C2H5</chem>		(e-4)	12%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C1(C3H7)CC=C1</chem>		(III-1)	30%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C(=C-C6H4-C3H7)</chem>		(III-4)	30%

【0102】組成物(m-17)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は51°Cであった。また、589nmで測定した複屈折率は0.155であった。

* 【0103】(実施例18)以下の組成物(m-18)を調製した。

【0104】

【化31】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)3OC(=O)CH=CH2</chem>	Cl ⁻	(e-10)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)6OC(=O)CH=CH2</chem>		(e-2)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-C2H5</chem>		(e-4)	12%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C1(C3H7)CC=C1</chem>		(III-1)	30%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C(=C-C6H4-C3H7)</chem>		(III-4)	30%

【0105】組成物(m-18)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は51°Cであった。また、589nmで測定した複屈折率は0.155であった。

* 【0106】(実施例19)以下の組成物(m-19)を調製した。

【0107】

【化32】

<chem>CH2=CHCOO(CH2)3O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)3OC(=O)CH=CH2</chem>	CH ₃ O	(e-11)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-O-C6H4-O(CH2)6OC(=O)CH=CH2</chem>		(e-2)	14%
<chem>CH2=CHCOO(CH2)6O-C6H4-C(=O)-C6H4-C(=O)-C2H5</chem>		(e-4)	12%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C1(C3H7)CC=C1</chem>		(III-1)	30%
<chem>CH2=CHCOO-C6H4-C(=C-C6H4-C3H7)</chem>		(III-4)	30%

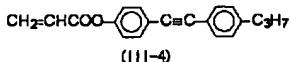
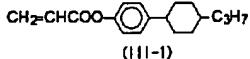
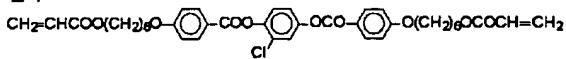
【0108】組成物(m-19)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を呈した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は50°Cであった。また、589nmで測定した複屈折率は0.14であった。

★ 【0109】(比較例1)以下の組成物(r-1)を調製した。

【0110】

【化33】

27



28

20%

40%

40%

【0111】組成物(r-1)は、室温(25°C)でネマチック液晶相を示した。ネマチック相-等方性液体相転移温度は64°Cであった。また、589nmで測定した複屈折率は0.15であった。粘度は97mPa·sであった。

【0112】(実施例20) 実施例1で調製した組成物(m-1)99質量部に、光重合開始剤 Irgacure-651(チバニヤ・シャリティケミカルズ社製)1質量部からなる組成物(m-1')を調製した。さらにこの組成物を孔径1μmのフッ素樹脂製メンブランフィルターで沪過した。この沪過した組成物(m-1')をセルギャップ50μmのアンチパラレル配向液晶ガラスセル(液晶を一軸配向するよう配向処理を施したガラスセル)に室温にて注入した。注入後、均一な一軸配向が得られているのが確認できた。次に、室温(25°C)にてウルトラバイオレット社のUVGL-25を用いて4mW/cm²の紫外線を2分間照射して重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.43%であった。複屈折率は、0.095であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、4.75μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.301となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0113】(実施例21) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-2)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.72%であった。複屈折率は、0.121であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、6.05μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.284となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ72°Cであった。

【0114】(実施例22) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-3)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.58%であった。複屈折率は、0.103であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、5.15μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.307となった。また、実施例20と同様な手段でガ

* ラス転移点を測定したところ69°Cであった。

【0115】(実施例23) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-4)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.43%であった。複屈折率は、0.095であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、4.75μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.301となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0116】(実施例24) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-5)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.60%であった。複屈折率は、0.089であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、4.45μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.360となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ65°Cであった。

【0117】(実施例25) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-6)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.02%であった。複屈折率は、0.069であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、3.45μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.296となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ69°Cであった。

【0118】(実施例26) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-7)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、0.65%であった。複屈折率は、0.040であった。膜厚は50μmなので、リターデーション(R)は、2.0μmとなる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)は、0.325となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0119】(実施例27) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-8)を用いた以外は同様にして50μm厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって

* 50

屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.95%であった。複屈折率は、0.124であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は6.2 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は0.315、となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ69°Cであった。

【0120】(実施例28) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-9)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.87%であった。複屈折率は、0.117であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、5.85 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.320となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0121】(実施例29) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-10)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.76%であった。複屈折率は、0.078であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、3.9 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.456となった。この重合体を80°Cで1,000時間保ったところ、ヘイズ(H)は、0.98%、複屈折率は、0.071となった。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.276となった。さらに80°Cで1,000時間保ったが、これらの値に変化は無かった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0122】(実施例30) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-11)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、0.79%であった。複屈折率は、0.054であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、2.7 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.315となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ67°Cであった。

【0123】(実施例31) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-12)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.51%であった。複屈折率は、0.100であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、5.0 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.302となった。この重合体を80°Cで1,000時間保ったと

ころ、ヘイズ(H)は1.16%、複屈折率は、0.083となつた。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.279となった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ71°Cであった。

【0124】(実施例32) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-13)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.56%であった。複屈折率は、0.105であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、5.25 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.297となった。この重合体を80°Cで1,000時間保ったところ、ヘイズ(H)は1.15%、複屈折率は、0.088となつた。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.261となった。さらに80°Cで1,000時間保ったが、これらの値に変化は無かった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ71°Cであった。

【0125】(実施例33) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(m-14)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、1.60%であった。複屈折率は、0.095であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、4.75 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、0.336となった。この重合体を80°Cで4時間保ったところ、ヘイズ(H)は1.07%、複屈折率は0.077となつた。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は0.278となつた。さらに80°Cで1,000時間保ったが、これらの値に変化は無かった。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ85°Cであった。

【0126】(比較例2) 実施例20において、組成物(m-1)に変えて組成物(r-1)を用いた以外は同様にして50 μm 厚の重合体を得た。得られた重合体は方向によって屈折率が異なっており、光学異方体として機能することが確かめられた。ガラスセルにいれたままの重合体のヘイズ(H)は、13.50%であった。複屈折率は、0.080であった。膜厚は50 μm なので、リタデーション(R)は、4.00 μm となる。従って、規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/ μm)は、3.375となつた。この値は、実施例24~41と比較して著しく大きく、光散乱が大きいことがわかる。また、実施例20と同様な手段でガラス転移点を測定したところ87°Cであった。

【0127】(実施例34) 実施例2で調製した組成物(m-2)99質量部に、光重合開始剤Irgacure-184(チバニティケミカルズ社製)1質量部からなる組成物(m-2')を調製した。さらにこの組成物を孔径1 μm のフッ素樹脂製メンブランフィルターで沪過した。この沪過した組成物(m-2')をセルギャップ100 μm のアンチバラレル

31

配向液晶ガラスセル(液晶を一軸配向するよう配向処理を施したガラスセル)に室温にて注入した。このガラスセルを0.6Tの平行磁界を発生する電磁石間に置いた。この時、磁力線とガラスセルの法線のなす角度が45°になり、かつ、磁力線とガラスセルの容易軸のなす角度を45°になるように設定した。温度は室温(25°C)に保った。ディスクリネーションが発生していたが、4分間磁界中に置いておくことにより、ディスクリネーションが消えた。ガラスセルを磁界中に置いたまま、ファイバーで紫外線を導く紫外線照射装置SP-III(ウシオ電機株式会社製)を用いて10mW/cm²の紫外線をガラスセルに60秒間照射して重合体を得た。この重合体をガラスセルから取り出し、マイクロスケールと共に偏光顕微鏡で観察したところ、入射した偏光の振動方向に依存して、出射光の出射位置が変位する偏光分離素子として機能することが確かめられた。出射光の位置変位は約9μmであった。ヘイズは2.5%であった。この重合体は、光学的ローパスフィルターとして有用である。

【0128】(実施例35) 実施例14で調製した組成物(m-14)99.8質量部に、光重合開始剤Irgacure-184(チバスペシャリティケミカルズ社製)0.2質量部からなる組成物(m-14')を調製した。さらにこの組成物を孔径1μmのフッ素樹脂製メンブランフィルターで沪過した。この沪過した組成物(m-14')をセルギャップ100μmのアンチパラレル配向液晶ガラスセル(液晶を一軸配向するよう配向処理を施したガラスセル)に室温にて注入した。このガラスセルを0.6Tの平行磁界を発生する電磁石間に置いた。この時、磁力線とガラスセルの法線のなす角度が45°になり、かつ、磁力線とガラスセルの容易軸のなす角度を45°になるように設定した。温度は室温(25°C)に保った。ディスクリネーションが発生していたが、2分間磁界中に置いておくことにより、ディスクリネーション

32

が消えた。ガラスセルを磁界中に置いたまま、ファイバーで紫外線を導く紫外線照射装置SP-III(ウシオ電機株式会社製)を用いて10mW/cm²の紫外線をガラスセルに60秒間照射して重合体を得た。この重合体をガラスセルから取り出し、マイクロスケールと共に偏光顕微鏡で観察したところ、入射した偏光の振動方向に依存して、出射光の出射位置が変位する偏光分離素子として機能することが確かめられた。出射光の位置変位は約8μmであった。ヘイズは2.5%であった。この重合体は、光学的ローパスフィルターとして有用である。

【0129】以上の実施例から、本発明の重合性液晶組成物は室温で液晶性を示し、硬化後には50°C以上のガラス転移点を確保できていることがわかる。また、重合体のヘイズ低減を重視する場合には(重合性液晶組成物の20°Cにおける粘度が約600mPa·s程度になつても良い場合には)、重合体の規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)として0.26以下を達成できた。また重合性液晶組成物の粘度低減を重視する場合には(重合体の規格化ヘイズ(H/R: 単位は%/μm)が0.36程度でも良い場合には)、粘度として130mPa·s程度まで低減できた。また、重合体のヘイズ低減を重視した場合と重合性液晶組成物の粘度低減を重視した場合の中庸の物性も得られた。今までに無い、高い次元で粘度とヘイズのバランスをとることが可能となつたことがわかる。

【0130】

【発明の効果】本発明の重合性液晶組成物は重合前に40°C以下でも液晶性を示し、20°Cにおいて700mPa·s以下の粘度を示し、重合後には50°C以上のガラス転移点を確保可能である。本発明の重合性液晶組成物は、重合前における低粘度と重合後の低ヘイズを高い次元で調節可能としたもので、特に複屈折性を利用した光学素子の原料として非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号
C 0 9 K 19/46	
G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/13	5 0 0
1/13363	

F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 19/46	
G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/13	5 0 0
1/13363	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.